



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 79104393.8

⑮ Int. Cl.³: **C 07 F 9/32**
C 07 F 9/53

⑭ Anmeldetag: 08.11.79

⑩ Priorität: 11.11.78 DE 2849003

⑪ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

⑫ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.05.80 Patentblatt 80/11

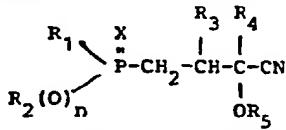
⑫ Erfinder: Finke, Manfred, Dr.
Behringstrasse 25
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)

⑬ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT NL

⑫ Erfinder: Mündlich, Rainer, Dr.
Schreyerstrasse 11
D-6000 Frankfurt am Main 70 (DE)

⑭ Phosphorhaltige Cyanhydrinderivate und Verfahren zu ihrer Herstellung.

⑮ Cyanhydrinderivate der Formel

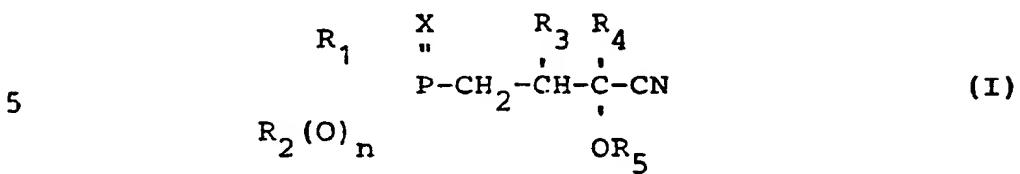


worin R₁ und R₂ Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl, R₃ und R₄ Wasserstoff, Alkyl, Phenyl oder Benzyl, R₅ Wasserstoff, Acyl, Trialkylsilyl oder Alkoxy carbonyl, X Sauerstoff oder Schwefel und n Null oder 1 bedeuten. Die Verbindungen sind Ausgangsstoffe für die Herstellung von flammhemmenden, bakteriziden, fungiziden und herbiziden Mitteln.

EP 0 011 245 A1

Anspruch für Österreich

Verfahren zur Herstellung von phosphorhaltigen Cyanhydrinderivaten der allgemeinen Formel I



worin

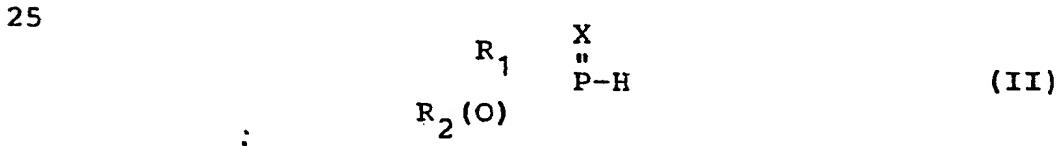
10 R_1 (C_1-C_{12}) -Alkyl, das durch Halogen ein- oder mehrfach substituiert sein kann, (C_6-C_{10}) -Aryl, (C_7-C_{10}) -Aralkyl oder (C_4-C_{10}) -Cycloalkyl,

15 R_2 (C_1-C_6) -Alkyl, das durch Halogen ein- oder mehrfach substituiert sein kann, (C_6-C_{10}) -Aryl, (C_7-C_{10}) -Aralkyl, (C_4-C_{10}) -Cycloalkyl,

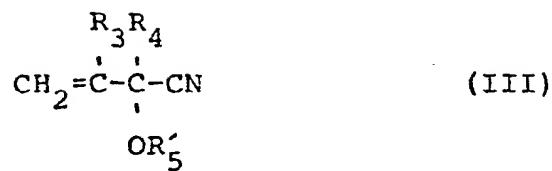
R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, Phenyl oder Benzyl,

20 R_5 Wasserstoff, (C_1-C_{12}) -Acyl, Tri- (C_1-C_4) alkylsilyl, (C_1-C_6) Alkoxy carbonyl

X Sauerstoff oder Schwefel, sowie n Null oder eins bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel II



mit Verbindungen der allgemeinen Formel III



5

worin R'_5 die Bedeutungen von R_5 mit Ausnahme von Wasserstoff hat, in Gegenwart katalytischer Mengen von Radikalbildnern umsetzt und gewünschtenfalls in den erhaltenen Verbindungen den Rest R_5 in bekannter Weise abspaltet und/oder, falls R_4 Wasserstoff ist, die Verbindungen gewünschtenfalls alkyliert.

10

Phenylphosphonigsäuremono-methylester, -ethylester,
-propylester, -isobutylester;

Benzylphosphonigsäuremono-methylester, -ethylester,
5 -propylester, -butylester;

Methylthiophosphonigsäuremono-methylester, -butylester,
-2-ethylhexylester;

10 Dimethylphosphinoxid, Diethylphosphinoxid, Dibutyl-
phosphinoxid, Diphenylphosphinoxid, Methyl-phenyl-
phosphinoxid, Dibenzylphosphinoxid;

Dimethylphosphinsulfid, Diphenylphosphinsulfid.

15 Die Herstellung derartiger Phosphonigsäuremonoester
und sekundärer Phosphinoxide, sowie der analogen
Thioverbindungen ist bekannt Houben-Weyl XII/1, S. 193,
212, 320, 331 (1963).

20 Verbindungen der allgemeinen Formel III sind zum Teil
literaturbekannt oder können nach literaturbekannten
Verfahren hergestellt werden Bull. soc. chim. (5), 1,
1317 (1934); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 21, 210 (1902);
25 Acta Chem. Scandinavica 19, 242 (1965); J. Org. Chem.
42, 3956 (1977) und J.F.W. McOmie "Protective Groups
in Organic Chemistry" Plenum Press, London 1973, S.95ff.

30 Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel III
sind:

Acroleincyanhydrin-formiat, -acetat, -propionat,
-capronat, -benzoat;
Methacroleincyanhydrin-formiat, -acetat, -propionat,
-benzoat;
35 Ethacroleincyanhydrin-acetat, -propionat, -benzoat;
Phenylacroleincyanhydrin-formiat, -acetat, -propionat,
-benzoat;

Methylvinylketoncyanhydrin-formiat, -acetat, -valerianat,
-caprinat, -benzoat;

Phenylvinylketoncyanhydrin-formiat, -acetat, -capronat,
-benzoat;

5 (1-Cyano-prop-2-enyl)-methyl- oder -ethylcarbonat.

Als Radikalbildner kommen alle im Temperaturbereich von 50 bis 250°C, vorzugsweise 100 - 180°C Radikale erzeugenden Verbindungen in Frage. Beispiele für solche
10 Katalysatoren sind:

Di-t-butylperoxid, Dipropionylperoxid, Dibenzoylperoxid,
p-Chlorbenzoylperoxid, Lauroylperoxid, t-Butylperiso-
butyrat, t-Butylperoctoat, t-Butylperisonononat, t-
15 Butylperacetat, t-Butylperpropionat, t-Butylperbenzoat,
Azobisisobutyronitril, tert. Butylhydroperoxid und
Cumolhydroperoxid.

20 Anstelle dieser Radikalbildner können auch radikalbildende Strahlungsquellen (UV-, γ - oder Röntgenstrahlen) verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen in der
25 Weise durchgeführt, daß in die vorgelegte Phosphor-Wasser-
stoff-Verbindung der allgemeinen Formel II das ungesättigte
Cyanhydrinderivat der Formel III eingetropft wird. Zur Ver-
meidung unerwünschter Nebenreaktionen und damit zur Er-
zielung hoher Ausbeuten ist es vorteilhaft, die Phosphor-
30 wasserstoff-Verbindung II im Überschuß einzusetzen.
Vorzugsweise arbeitet man ohne Lösungsmittel; wo dies ge-
wünscht wird, kann man jedoch auch hochsiedende Lösungs-
mittel wie Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dioxan oder Dimethyl-
formamid einsetzen.

Der Katalysator, der auch aus einem Gemisch von zwei oder mehreren der angegebenen Radikalbildner bestehen kann, wird im allgemeinen zusammen mit dem ungesättigten Cyanhydrin-derivat III in einer Menge von 0,1 bis 10 Molprozent, vor-
5 zugsweise von 0,5 bis 5 Molprozent, bezogen auf das Cyanhydrinderivat III, verwendet. Er kann jedoch auch zusammen mit der Phosphor-Wasserstoff-Verbindung II vorgelegt werden oder, ggf. in einem inerten Lösungsmittel bzw. vermischt mit einem vorweggenommenen Teil der Phosphor-Wasserstoff-Verbindung II, gleichzeitig mit dem Cyanhydrin-
10 derivat III in das Reaktionsgefäß eingetropft werden.

Die Reaktionstemperaturen betragen etwa 50 bis 250°C, vorzugsweise 100 bis 180°C. Die Reaktionsdauer kann in
15 weiten Grenzen variiert werden und beträgt je nach Temperatur, Versuchsanordnung und Größenordnung des Ansatzes 0,5 bis 24 Stunden.

Normalerweise wird das Verfahren bei Atmosphärendruck
20 durchgeführt, es kann aber auch bei erhöhtem Druck gearbeitet werden. Ein Schutzgas, wie z.B. Stickstoff oder Argon, ist für das Gelingen der Reaktion nicht erforderlich, jedoch empfiehlt es sich aus Sicherheitsgründen, unter einer Inertgasatmosphäre zu arbeiten.

25

Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Umsetzung liefert die Verbindungen der Formel I mit $R_5 \neq H$ in guten Ausbeuten. Nicht verbrauchte Anteile der Phosphor-Wasserstoff-Verbindung II
30 können leicht, z.B. durch Destillation zurückgewonnen und ohne weitere Reinigung erneut in das Verfahren eingesetzt werden. Die Reaktionsprodukte fallen im allgemeinen nach Abdestillieren der überschüssigen Phosphor-Wasserstoff-Verbindung II als Flüssigkeiten an, die z.B. durch Destillation unter verminderter Druck weiter gereinigt werden
35 können. Auf eine Reinigung der rohen phosphorhaltigen

Cyanhydrinderivate kann verzichtet werden, wenn sie als Zwischenprodukte einer weiteren Umsetzung zugeführt werden sollen.

5 An die Umsetzung II + III kann sich, wenn der Rest R₄ in den Reaktionsprodukten Wasserstoff bedeutet, eine Alkylierung anschließen, die in allgemein bekannter Weise durchgeführt wird und für die ebenfalls allgemein bekannte Alkylierungsmittel wie Alkylhalogenide (Methylbromid, Methyljodid) oder Dimethylsulfat verwendet werden.

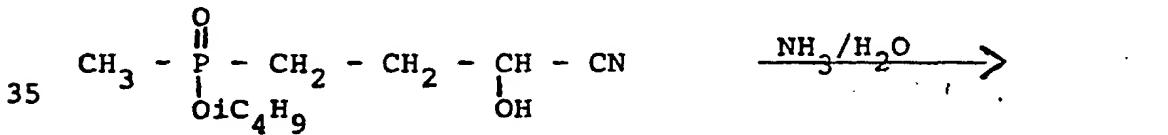
10 Gewünschtenfalls kann auch die in R₅-Stellung befindliche Schutzgruppe durch saure Verseifung wieder abgespalten werden (McOmie, "Protective Groups in Organic Chemistry", London 1973).

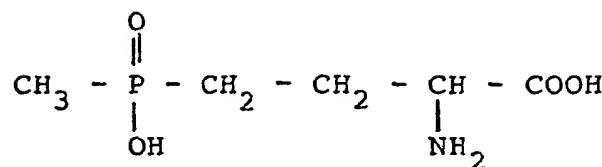
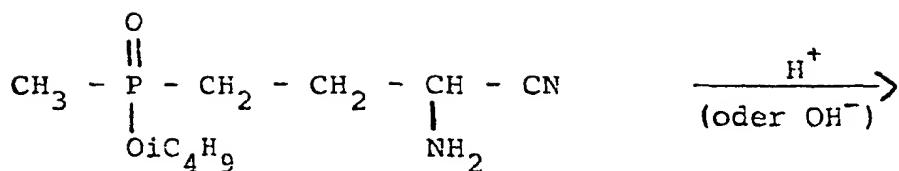
15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel I stellen eine neue Verbindungsklasse dar. Sie sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Flammhemmstoffen oder

20 biologisch aktiven Verbindungen mit bakterizider (Helv.chim.Acta 55, 224 (1972)), fungizider (Sci.Rep., Meiji Seika Kaisha 13, 34 (1973)), oder herbizider Wirkung (DE-OS 27 17 440). Biologisch aktive Verbindungen sind z.B. phosphorhaltige Aminosäuren, die aus den er-

25 findungsgemäßen Verbindungen nach bekannten Verfahren dadurch hergestellt werden können, daß man z.B. die freien Cyanhydrine der Formel I in die Aminonitrile überführt und diese dann sauer oder basisch verseift. Auf diese Weise kann z.B. nach folgendem Schema die

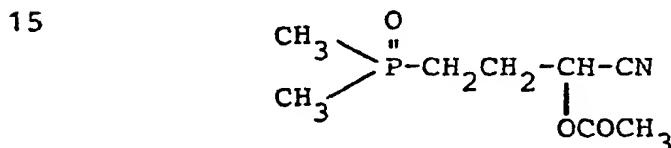
30 Verbindung Phosphinothricin, die z.B. in Helv.chim. Acta 55 (1972), S. 224 ff. und DE-OS 27 17 440 als Bakterizid bzw. Herbizid beschrieben ist, erhalten werden.





Beispiel 1

(3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-dimethyl-phosphinoxid



20 62,5 g Dimethylphosphinoxid werden unter Stickstoff-
schutzgas auf 110°C erwärmt. Unter lebhaftem Rühren
werden in ca. 1 Stunde 50 g Acroleincyanhydrinacetat
zugetropft, das 4 g t-Butylperoctoat enthält. Nach
beendetem Zutropfen wird 15 min bei 115°C nachgerührt
und anschließend unter Hochvakuum fraktioniert destilliert.
25 Bei 178 - 180°C/0,66 mbar destillieren 57 g (3-Acetoxy-
3-cyanopropyl)-dimethyl-phosphinoxid, entsprechend
einer Ausbeute von 70 % d. Th.

30 Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NP}$ (M = 203,2)

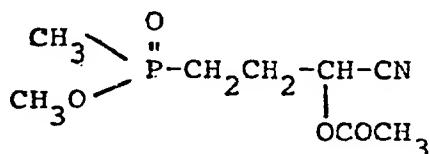
ber. C 47,3 %; H 6,9 %; N 6,9 %; P 15,2 %

gef. C 45,9 %; H 7,0 %; N 6,0 %; P 15,2 %.

Beispiel 2

(3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäuremethylester

5



80 g Methanphosphonigsäuremonomethylester werden unter
 10 Stickstoffschutzgas auf 115°C erwärmt. Unter lebhaftem
 Rühren tropft man in ca. 1 Stunde 36 g Acrolein-
 cyanhydrinacetat ein, das 2 g t-Butylperooctoat enthält.
 Nach beendetem Zutropfen wird 15 min bei 120°C nachge-
 rührt, und anschließend die Reaktionslösung unter ver-
 15 mindertem Druck fraktioniert destilliert. Man erhält
 58 g (3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäure-
 methylester vom Kp.: 160°C/0,27 mbar, entsprechend einer
 Ausbeute von 92 % d. Th.

20

Analyse: C₈H₁₄O₄NP (M = 219,2)

ber. C 43.8 %: H 6.4 %: N 6.4 %: P 14.1 %

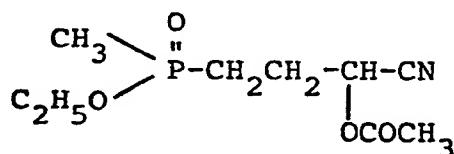
C 42,5 %; H 6,4 %; N 6,6 %; P 14,7 %.

25

Beispiel 3

(3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäureethylester

30



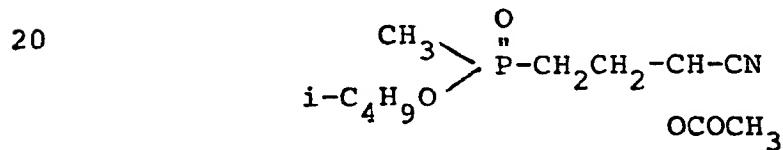
110 g Methanphosphonigsäuremonoethylester werden unter Stickstoffschutzgas auf 140°C erwärmt. Unter lebhaftem Rühren tropft man in ca. 1 Stunde 50 g Acroleincyanhydrinacetat ein, das eine Mischung von 2 g t-Butyl-

peroctoat und 1 g τ -Butylperbenzoat enthält. Nach beendeten Zutropfen wird 15 min bei 140°C nachgerührt. Anschließend wird der überschüssige Methanphosphonigsäuremonoethylester unter verminderterem Druck abdestilliert und danach der Rückstand unter Hochvakuum fraktioniert. Man erhält 77 g (3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäureethylester vom Kp: 150°C/0,27 mbar, entsprechend einer Ausbeute von 83 % d. Th.

10 Analyse: $C_9H_{16}O_4NP$ (M = 233,2)
 ber. C 46,4 %; H 6,9 %; N 6,0 %; P 13,3 %
 gef. C 45,4 %; H 6,9 %; N 6,0 %; P 13,5 %

15 Beispiel 4

(3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäureisobutyl-ester



25 A) Zu 110 g Methanphosphonigsäuremonoisobutylester wird bei 120 - 125 °C unter Stickstoffschutzgas innerhalb von 1 Stunde 50 g Acroleincyanhydrinacetat getropft, das 4 g t-Butylperoctoat enthält. Nach beendetem Zutropfen wird 15 min bei 120 °C nachgerührt und anschließend unter Hochvakuum fraktioniert destilliert.

30 Man erhält 93 g (3-Acetoxy-3-cyanopropyl)-methylphosphinsäureisobutylester vom Kp: 168 - 172 °C/ 0,66 mbar, entsprechend einer Ausbeute von 89,5 % d. Th..

35 Analyse: C₁₁H₂₀O₄NP (M = 261,3)
ber. C 50,5 %; H 7,7 %; N 5,4 %; P 11,9 %
gef. C 49,5 %; H 7,7 %; N 5,5 %; P 12,1 %

B) 110 g Methanphosphonigsäuremonoisobutylester werden unter Stickstoffsitzgas auf 140°C erwärmt. Unter lebhaftem Röhren werden in ca. 1 Stunde 50 g Acroleincyanhydrinacetat eingetropft, das eine Mischung von 2 g t-Butylperoctoat und 1 g t-Butylperbenzoat enthält.

5 Nach beendetem Zutropfen wird 15 min bei 140°C nachgerührt. Anschließend trennt man den überschüssigen Methanphosphonigsäuremonoisobutylester unter vermindertem Druck ab und destilliert den Rückstand unter Hochvakuum. Man erhält 90 g (3-Acetoxy-3-cyanopropyl)-methyl-phosphinsäureisobutylester vom Kp.: 168 - 172°C/0,66 mbar, entsprechend einer Ausbeute von 87 % d. Th..

10

C) Zu 110 g Methanphosphonigsäuremonoisobutylester werden bei 130 - 135°C in ca. 1 Stunde 50 g Acroleincyanhydrinacetat getropft, das 4 g t-Butylperoctoat enthält. Es wird noch 15 min bei 130°C nachgerührt und anschließend unter Hochvakuum destilliert. Man erhält 15 92 g (3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäureisobutylester vom Kp.: 168 - 172°C/0,66 mbar, entsprechend einer Ausbeute von 89 % d. Th..

20

D) 89 g Methanphosphonigsäuremonoisobutylester werden unter Stickstoffsitzgas auf 115°C erwärmt. Unter lebhaftem Röhren tropft man in ca. 1 Stunde 50 g Acroleincyanhydrinacetat zu, das 4 g t-Butylperoctoat enthält. Nach beendetem Zutropfen wird noch 15 min bei 120°C nachgerührt. Anschließend wird der überschüssige Methanphosphonigsäuremonoisobutylester unter vermindertem Druck entfernt, und danach der Rückstand unter Hochvakuum destilliert. Man erhält 25 91 g (3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäureisobutylester vom Kp.: 166 - 172°C/0,66 mbar, entsprechend einer Ausbeute von 87 % d. Th..

30

E) 110 g Methanphosphonigsäuremonoisobutylester werden unter Stickstoffsitzgas auf 145°C erwärmt. Unter 35

lebhaftem Röhren tropft man in ca. 1 Stunde 50 g Acroleincyanhydrinacetat zu, das 4 g t-Butylpernonoat enthält. Nach beendetem Zutropfen wird noch 15 min bei 140°C nachgerührt. Anschließend wird überschüssiger Methanphosphonigsäuremonoisobutylester unter vermindertem Druck abdestilliert und danach der Rückstand unter Hochvakuum fraktioniert. Bei 166 - 172°C/0,66 mbar destillieren 88 g (3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäureisobutylester, entsprechend einer Ausbeute von 84,5 % d. Th..

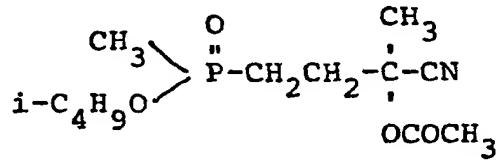
F) 914 g Methanphosphonigsäuremonoisobutylester werden unter Stickstoffschutzgas auf 115°C erwärmt. Unter lebhaftem Rühren tropft man in ca. 2 Stunden 250 g Acroleincyanhydrinacetat zu, das 8 g t-Butylpero octoat enthält. Nach beendetem Zutropfen wird noch 15 min bei 120°C nachgerührt und anschließend der überschüssige Methanphosphonigsäuremonoisobutylester bis zu einer Badtemperatur von 175°C unter verminderter Druck abdestilliert. Den Rückstand destilliert man bei 0,66 mbar über einen Dünnschichtverdampfer. Man erhält 513 g (3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäureisobutylester, entsprechend einer Ausbeute von 98 % d. Th..

25

Beispiel 5

(3-Acetoxy-3-cyano-3-methyl-propyl)-methyl-phosphinsäure-isobutylester

30



35

122 g Methanphosphonigsäuremonoisobutylester werden unter Stickstoffschutzgas auf 115°C erwärmt. Unter lebhaftem

Röhren tropft man in ca. 1 Stunde 40 g Methylvinylketon-cyanhydrinacetat zu, das 3 g t-Butylperoocatoat enthält. Nach beendetem Zutropfen wird noch 15 min bei 120°C nachgerührt. Es bleiben 39 g (3-Acetoxy-3-cyano-3-methyl-5-propyl)-methyl-phosphinsäureisobutylester, entsprechend einer Ausbeute von 50 % d. Th., als braunes Öl zurück. Für eine analytische Probe wurde das Produkt einer Hochvakuumdestillation (164 - 172°C/0,54 mbar) unterworfen.

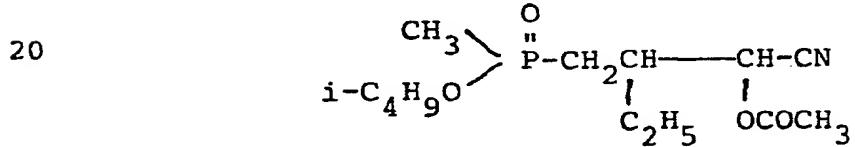
10 Analyse: $C_{12}H_{22}O_4NP$ (M = 275,3)

ber.: C 52,4 %; H 8,1 %; N 5,1 %; P 11,3 %

gef.: C 52,3 %; H 8,0 %; N 5,6 %; P 12,5 %

15 Beispiel 6

(3-Acetoxy-3-cyano-2-ethyl-propyl)-methyl-phosphinsäure-isobutylester



110 g Methanphosphonigsäuremonoisobutylester werden unter 25 Stickstoffschutzgas auf 120°C erwärmt. Unter lebhaftem Röhren werden in ca. 1 Stunde 60 g 2-Ethylacroleincyanhydrinacetat zugetropft, das 4 g t-Butylperoocatoat enthält. Nach beendetem Zutropfen röhrt man noch 15 min bei 130°C nach. Anschließend wird der überschüssige Methanphosphonigsäuremonoisobutylester unter verminderter Druck entfernt und danach der Rückstand unter Hochvakuum destilliert. Bei 155 - 158°C/0,27 mbar destillieren 30 73 g (3-Acetoxy-3-cyano-2-ethyl-propyl)-methyl-phosphinsäureisobutylester entsprechend einer Ausbeute von 64 % 35 d. Th..

Analyse: $C_{13}H_{23}O_4NP$ (M = 288,3)

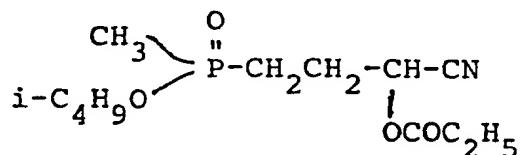
ber.: C 54,2 %; H 8,0 %; N 4,9 %

gef.: C 55,4%; H 8,7%; N 5,4%

Beispiel 7

5 (3-Propionyloxi-3-cyano-propyl)-methylphosphinsäureisobutylester

10



15

20

25

110 g Methanphosphonigsäuremonoisobutylester werden unter Stickstoffschutzgas auf 125°C erwärmt. Unter lebhaftem Rühren tropft man in ca. 1 Stunde 50 g Acroleincyanhydrinpropionat zu, das 4 g t-Butylperoatoat enthält. Nach beendetem Zutropfen wird noch 15 min bei 120°C nachgerührt. Anschließend wird der überschüssige Methanphosphonigsäuremonoisobutylester unter verminderterem Druck entfernt und danach der Rückstand unter Hochvakuum destilliert. Bei 178 - 184°C/0,66 mbar destillieren 94 g (3-Propionyloxi-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäureisobutylester, entsprechend einer Ausbeute von 84,5 % d.Th..

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{NP}$ (M = 275,3)

ber.: C 51,4%; H 8,1%; N 5,1%; P 11,3%

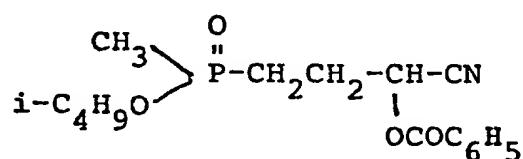
gef.: C 52,4%; H 8,1%; N 5,5%; P 11,8%

Beispiel 8

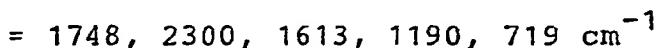
30

(3-Benzoyloxi-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäureisobutylester

35

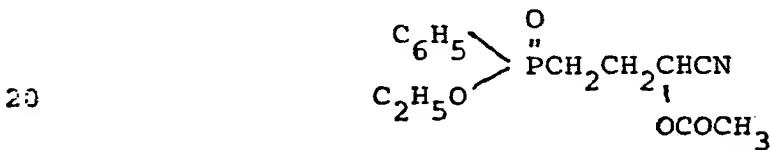


100 g Methanphosphonigsäuremonoisobutylester werden unter Stickstoffschutzgas auf 115°C erwärmt. Unter lebhaftem Rühren tropft man in ca. 1 Stunde 47 g Acrolein-cyanhydrin-benzoat zu, das 4 g t-Butylperoatoat enthält. Nach beendeten Zutropfen wird noch 15 min bei 115°C nachgeführt. Anschließend werden die Ausgangsmaterialien unter verminderter Druck abdestilliert. Es bleiben 49 g (3-Benzoyl-oxi-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäure-isobutylester, entsprechend einer Ausbeute von 60 % d. Th., als braunes Öl zurück. Das dünnenschicht-chromatographisch nahezu einheitliche Produkt wurde IR-spektroskopisch charakterisiert:



15 Beispiel 9

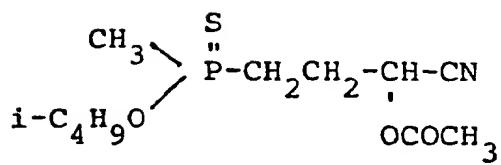
(3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-phenylphosphinsäureethylester



65 g Benzolphosphonigsäuremonoethylester werden unter Stickstoffschutzgas auf 130°C erwärmt. Unter lebhaftem Rühren tropft man in ca. 1 Stunde 24 g Acroleincyanhydrin-acetat zu, das ein Gemisch von 1 g t-Butylperoctoat und 1 g t-Butylperbenzoat enthält. Nach beendetem Zutropfen wird noch 15 min bei 130°C nachgerührt. Anschließend werden die Ausgangsprodukte unter verminderter Druck abdestilliert. Es bleiben 53 g (3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-phenylphosphinsäureethylester, entsprechend einer Ausbeute von 53 % d. Th., als braunes Öl zurück.

Beispiel 10

35 (3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-methyl-thiophosphinsäureisobutylester



40 g Methanthiophosphonigsäuremonoisobutylester werden unter Stickstoffschutzgas auf 115°C erwärmt. Unter 5 lebhaftem Rühren werden in ca. 20 min 15 g Acrolein-cyanhydrinacetat eingetropft, das 1 g t-Butylperoocatoat enthält. Nach beendetem Zutropfen wird noch 15 min bei 120°C nachgerührt. Anschließend wird der überschüssige Methanthiophosphonigsäureisobutylester unter verminderter 10 Druck abdestilliert, und der Rückstand unter Hochvakuum fraktioniert. Bei 180 - 185°C/0,66 mbar destillieren 24 g (3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-methyl-thiophosphinsäureisobutylester, entsprechend einer Ausbeute von 72 % d. Th..

15

Analyse: C₁₁H₂₀O₃ SNP (M = 277,3)

ber.: N 5,0 %; S 11,6 %; P 11,2 %

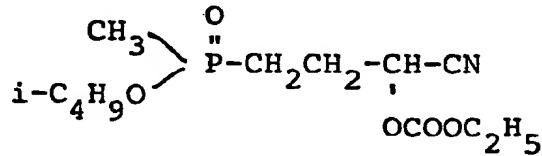
gef.: N 4,4 %; S 12,5 %; P 12,2 %

20

Beispiel 11

(3-Äthoxycarbonyloxy-3-cyano-propyl)-methylphosphinsäureisobutylester

25

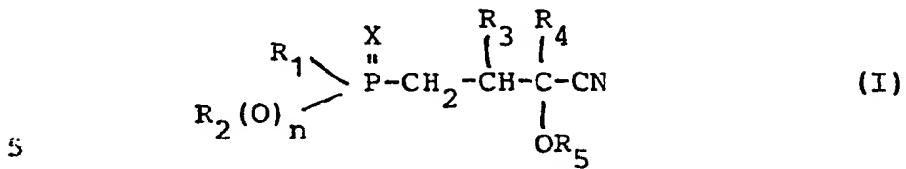


20 g Methanphosphonigsäuremonoisobutylester werden unter
30 Stickstoffatmosphäre auf 125°C erwärmt. Unter lebhaftem
Rühren tropft man in ca. 1 Stunde 30 g Acrolein-cyan-
hydrin-äthyl-carbonat zu, das 2 g t-Butylperoatoat enthält.
Nach beendeter Zugabe lässt man 15 min b i 125°C nach-

röhren. Anschließend wird der überschüssige Methan-phosphonigsäure-monoisobutylester unter verminderter Druck abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Bei 160 - 164°C/0,66 mbar destillieren 5 39 g (3-Äthoxycarbonyloxy-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäureisobutylester über, entsprechend einer Ausbeute von 67,5 % d. Th..

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verbindungen der Formel I



worin

10 R_1 (C_1-C_{12}) -Alkyl, das durch Halogen ein- oder mehrfach substituiert sein kann, (C_6-C_{10}) -Aryl, (C_7-C_{10}) -Aralkyl oder (C_4-C_{10}) Cycloalkyl,

15 R_2 (C_1-C_6) -Alkyl, das durch Halogen ein- oder mehrfach substituiert sein kann, (C_6-C_{10}) -Aryl, (C_7-C_{10}) -Aralkyl, (C_4-C_{10}) -Cycloalkyl,

20 R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, Phenyl oder Benzyl,

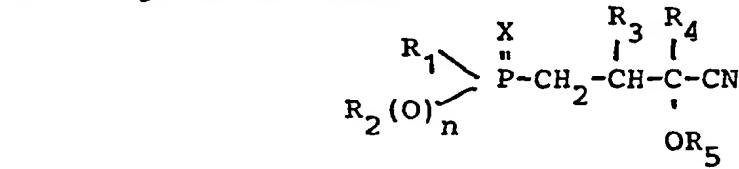
25 R_5 Wasserstoff, (C_1-C_{12}) -Acyl, Tri- (C_1-C_4) alkylsilyl oder (C_1-C_4) -Alkoxy carbonyl,

20 X Sauerstoff oder Schwefel, sowie

n Null oder eins

bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I



30 dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel II



35 mit Verbindungen der allgemeinen Formel III

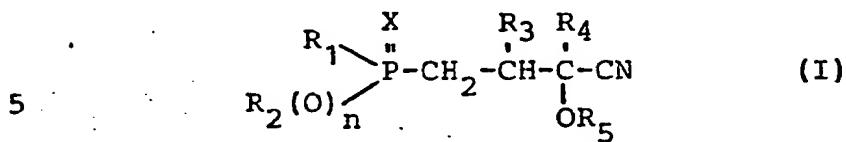


5

worin R'_5 die Bedeutungen von R_5 mit Ausnahme von Wasserstoff hat, in Gegenwart katalytischer Mengen von Radikalbildnern umsetzt und gewünschtenfalls in den erhaltenen Verbindungen den Rest R_5 in bekannter Weise abspaltet und/oder, falls R_4 Wasserstoff ist, die Verbindungen gewünschtenfalls alkyliert.

Phosphorhaltige Cyanhydrinderivate und Verfahren zu
ihrer Herstellung

Gegenstand vorliegender Erfindung sind neue, phosphor-
haltige Cyanhydrinderivate der allgemeinen Formel I



worin

10 R_1 $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Alkyl, das durch Halogen ein- oder mehrfach
substituiert sein kann, $(\text{C}_6-\text{C}_{10})$ -Aryl, $(\text{C}_7-\text{C}_{10})$ -

15 Aralkyl oder $(\text{C}_4-\text{C}_{10})$ -Cycloalkyl,

R_2 (C_1-C_6) -Alkyl, das durch Halogen ein- oder mehrfach
substituiert sein kann, $(\text{C}_6-\text{C}_{10})$ -Aryl, $(\text{C}_7-\text{C}_{10})$ -
Aralkyl, $(\text{C}_4-\text{C}_{10})$ -Cycloalkyl,

15 R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -
Alkyl, Phenyl oder Benzyl,

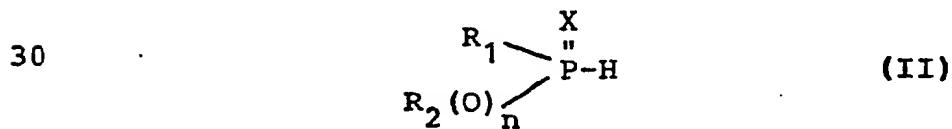
R_5 Wasserstoff, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Acyl, Tri- (C_1-C_4) alkylsilyl
oder (C_1-C_6) -Alkoxy carbonyl,

20 X Sauerstoff oder Schwefel, sowie

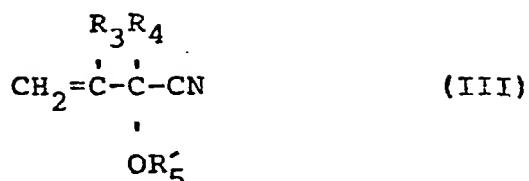
n Null oder eins

bedeuten.

25 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur
Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I,
das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen
der allgemeinen Formel II



mit Verbindungen der allgemeinen Formel III



5

worin R'_5 die Bedeutungen von R_5 mit Ausnahme von Wasserstoff hat, in Gegenwart katalytischer Mengen von Radikalbildnern umsetzt und gewünschtenfalls in den erhaltenen Verbindungen den Rest R_5 in bekannter Weise abspaltet und/oder, falls R_4 Wasserstoff ist, die Verbindungen gewünschtenfalls alkyliert.

In den Verbindungen der Formel II bedeutet R_1 vorzugsweise niederes Alkyl, insbesondere Methyl oder Äthyl.

15 "Aryl" steht vorzugsweise für den Phenylrest, "Aralkyl" für den Benzylrest. Unter "Cycloalkyl" ist insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl zu verstehen. R_2 bedeutet ebenfalls bevorzugt niederes Alkyl.

20 In den Verbindungen der Formel III bedeuten R_3 und R_4 in erster Linie Wasserstoff oder (C_1-C_2) Alkyl. R_5 kann außer Wasserstoff auch prinzipiell jede Schutzgruppe bedeuten, die sich nach vollzogener Umsetzung II + III wieder abspalten läßt, so daß die Cyanhydringruppierung zurückgebildet wird. Geeignet hierfür sind vor allem niedere Acylgruppen, insbesondere die Acetylgruppe, weiterhin z.B. die Trimethylsilyl- sowie die Methoxy- oder Äthoxycarbonylgruppe.

25

30 Als Verbindungen der Formel II kommen z.B. in Frage: Methanphosphonigsäuremono-methylester, -ethylester, -propylester, -butylester, -isobutylester, -hexylester, -dodecylester, -phenylester, Ethanphosphonigsäuremono-methyl ster, -ethylester, -butylester, -hexylester;

35 Propanphosphonigsäuremono-ethylester, -butylester, -octylester; Butanphosphonigsäuremono-ethylester, -butyl ster, -hexylester;



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	FR - A - 2 321 484 (SOC.NAT.DES POUDRES ET EXPLOSIFS) x Das ganze Dokument x -----	1,2	C 07 F 9/32 9/53
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 3)
			C 07 F 9/30 9/32 9/53
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie. Übereinstimmendes Dokument
b Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 14-02-1980	Prüfer BESLIER	